

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-190964

(P2001-190964A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 D 0 3 7
B 0 1 D 53/86	Z A B	27/04	M 4 D 0 4 8
B 0 1 J 27/04		C 0 1 B 3/04	A 4 G 0 6 9
C 0 1 B 3/04		17/05	Z
17/05		C 0 2 F 1/32	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-5812(P2000-5812)

(22) 出願日 平成12年1月6日 (2000.1.6)

特許法第30条第1項適用申請有り 1999年9月10日 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第77秋季年会 (1999)、化学関係学会連合協議会研究発表会、連合討論会合同大会講演予稿集」に発表

(71) 出願人 500019502

田路 和幸

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉01 東北大学内

(71) 出願人 000224798

同和鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72) 発明者 田路 和幸

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉01 東北大学内

(74) 代理人 100082876

弁理士 平山 一幸 (外1名)

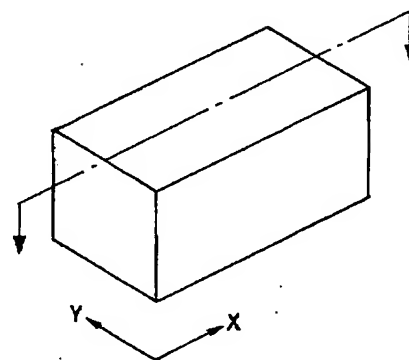
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒、その製造方法並びに光触媒使用方法

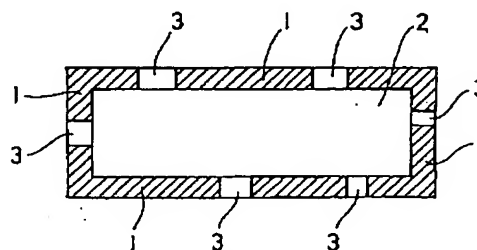
(57) 【要約】

【課題】 触媒活性が高く、毒性がなく、廉価で寿命が長い、新たな光触媒と、その製造方法及びその光触媒を用いて硫化水素を分解し、水素とイオウを製造する方法を提供する。

【解決手段】 光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質は、5 nmから10 nmの粒径の硫化亜鉛 (Z n S) 微粒子層から成る外殻1と、空洞を2を有し、かつ、この外殻1は穴3を有する。また、この硫化亜鉛微粒子層状物質は、原料物質である酸化亜鉛粒子の外形を反映した外殻を有する。さらに、この光触媒である硫化亜鉛微粒子層は、亜鉛 (Z n) とイオウ (S) の成分比が層厚方向に変化した構造を有し、層厚方向に電界が存在し、光照射によって生じた自由電子と自由ホールとの再結合が減少し、酸化反応生成物と還元反応生成物との再結合も減少し、高い触媒活性を得ることができる。



(A)



(B)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化合物半導体微粒子が層状に集合し、この層の厚み方向に、該化合物の成分比が変化していることを特徴とする光触媒。

【請求項2】 前記化合物半導体微粒子は、5から10nmの粒径を有することを特徴とする、請求項1記載の光触媒。

【請求項3】 前記層状の集合体から成る外殻を有し、この外殻は穴を有していることを特徴とする、請求項1記載の光触媒。

【請求項4】 前記外殻を有する光触媒の外形が、カプセル形状又は球形状であることを特徴とする、請求項3記載の光触媒。

【請求項5】 前記化合物半導体がⅢ-Ⅴ族化合物半導体であることを特徴とする、請求項1又は請求項3記載の光触媒。

【請求項6】 前記化合物半導体が硫化亜鉛であることを特徴とする、請求項1又は請求項3記載の光触媒。

【請求項7】 Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体を構成するⅢ族元素の酸化物粒子を、イオウイオンを含む水溶液中で溶解し、生成するⅢ族元素の硫化物をこの酸化物粒子上に析出して生成する、光触媒の製造方法。

【請求項8】 前記Ⅲ族元素の酸化物粒子が酸化亜鉛であることを特徴とする、請求項7記載の光触媒の製造方法。

【請求項9】 酸化亜鉛微粒子と硫化ナトリウム水溶液とを混合する工程と、この混合液を攪拌する工程とからなる、請求項8の光触媒の製造方法。

【請求項10】 酸化亜鉛微粒子と硫化ナトリウム水溶液とを混合する工程と、この混合液に紫外線を照射しながら攪拌する工程とからなる、請求項8の光触媒の製造方法。

【請求項11】 酸化亜鉛微粒子と硫化ナトリウム水溶液とを混合する工程と、この混合液に硫化水素をバブリングしながら攪拌する工程と、硫化水素ガスを止め、さらに一定時間攪拌する工程とからなる請求項8の光触媒の製造方法。

【請求項12】 酸化亜鉛微粒子と硫化ナトリウム水溶液とを混合する工程と、この混合液に紫外線を照射し、かつ、硫化水素をバブリングする工程とからなる、請求項8の光触媒の製造方法。

【請求項13】 硫化ナトリウム水溶液を、請求項6記載の硫化亜鉛からなる光触媒の犠牲還元剤として用いる、光触媒使用方法。

【請求項14】 次の各工程よりなる、請求項13記載の光触媒使用方法。

(イ) 苛性ソーダ水溶液に硫化水素を溶解する工程、
(ロ) 該溶液に光触媒を加え、紫外線を照射し、水素ガスを回収する工程、(ハ) (ロ)の工程後の該溶液からイオウを回収する工程、(ニ) (ハ)の工程後の該溶液

を(イ)の工程の苛性ソーダ水溶液として再利用する工程。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、光触媒を利用して有用な化学物質を生成する化学工業分野、及び光触媒を利用して悪臭物質、大気汚染物質を除去する環境保全分野などで利用され、硫化水素を利用し、水素とイオウを生成するための光触媒、その光触媒の製造方法、並びにその光触媒を利用して硫化水素から水素とイオウを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光触媒技術の応用は、環境汚染物質や悪臭成分・雑菌などの分解などの様々な化学反応を促進する特性を持つことから、抗菌効果のあるタイルや空気清浄機の抗菌・脱臭フィルターなどへの実用化が始まっている。一方で、水などに光触媒を作用させて水素を得ることを目的とした研究があるが、光触媒技術の応用はこれらに止まらない。有害物質に光触媒を作用させて有用な化学物質を得ることも可能である。例えば、原油の脱硫工程に応用することが考えられる。

【0003】図11は、現在、一般的に行われている原油の脱硫工程を示す。図11に示すように、原油を蒸留する際に、重質ナフサを水素化生成して原油に含まれるイオウ成分を全て硫化水素にして回収する。この硫化水素はクラウス法と呼ばれるプロセスを経て、イオウを酸化して亜硫酸ガスとし、これと残りの硫化水素とを反応させて元素イオウとするプロセスである。

【0004】このプロセスでは、亜硫酸ガスと硫化水素の触媒反応だけではなく、加熱や凝縮を繰り返すために、膨大なエネルギーを要している。また、亜硫酸ガスの管理にコストがかかるなどの問題を有している。

【0005】硫化水素が溶解したアルカリ水に光触媒を加え、紫外線を照射し、その紫外線の光エネルギーを吸収して光触媒が発生する自由電子及び自由ホールにより、硫化水素が溶解したアルカリ水を酸化還元し、水素とイオウを得る方法、すなわち、光触媒により硫化水素を分解し、水素及びイオウを生成する方法が実用化できれば、遥かに少ないエネルギーで有害物質である硫化水素を分解し、有用物質である水素及びイオウを生産することが可能になる。すなわち、環境問題の解決に寄与し、かつ、有用物質を安く生産できることになる。

【0006】しかしながら、従来の光触媒は、硫化水素を分解し、水素及びイオウを得る目的に使用するには、以下に述べる解決すべき課題があった。第1に、触媒活性が低い。第2に、光触媒に毒性がある。第3に、貴金属のような助触媒を使用し、高価である。

【0007】光触媒に光照射すると、自由電子と自由正孔が生じるが、再結合してしまう確率が高く、また、酸

化還元反応により分解された化学物質が再び再結合して元の化合物に戻ってしまう確率も高く、触媒活性が低くなってしまう。このため、従来は、光触媒の表面の一部に貴金属を担持させることによって、触媒活性の低下を防いでいる。例えば、酸化チタン TiO_2 光触媒は表面の一部に白金(Pt)を担持して触媒活性を高めているが、このため触媒が高価になってしまう。

【0008】第4に、触媒の寿命が短い。光触媒に光照射すると、自由電子と自由正孔が生じるが、その強い酸化還元反応により、目的とする化学物質以外に触媒それ自身も酸化還元され、溶解してしまい、触媒作用を失うといった光溶解の問題がある。このため、一般に、犠牲還元剤といわれる物質を使用し触媒の溶解を防いでいるが、いまだ、実用上十分な寿命を持つ光触媒と犠牲還元剤の組み合わせが得られていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記に述べたように、従来の光触媒では、触媒活性が低い、毒性がある、高価である、寿命が短いといった解決すべき課題があり、有用化学物質の生産、大気汚染物質の除去等の環境保全目的に使用するには、未だ不十分である。

【0010】そこでこの発明は、上記の課題にかんがみ、触媒活性が高く毒性がなく、安価で寿命が長い新たな光触媒、その製造方法、及びその光触媒を用いて硫化水素を分解し、水素と硫黄を製造する方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、この発明のうち光触媒の発明は、化合物半導体微粒子が層状に集合し、この層の厚み方向にこの化合物の成分比が変化していることを特徴とする光触媒であり、好適には、化合物半導体微粒子は、5から10nmの粒径を有する。さらに、この発明の光触媒は、上記層状の集合体から成る外殻を有し、かつ、この外殻は穴を有している。好適には、外殻の形状がカプセル状又は球形状である。

【0012】さらに、化合物半導体はII族元素とVI族元素からなり、最適には、硫化亜鉛である。

【0013】さらに、この光触媒を製造するには、前記化合物半導体を構成するII族元素の酸化物粒子を、イオウイオンを含む水溶液中で溶解し、このII族元素の硫化物微粒子を析出させて製造する。好適には、前記II族元素の酸化物粒子は酸化亜鉛である。

【0014】この光触媒の製造方法は、最適には、酸化亜鉛微粒子と硫化ナトリウム水溶液とを混合する工程と、この混合液を攪拌する工程とからなる光触媒の製造方法である。さらに、酸化亜鉛微粒子と硫化ナトリウム水溶液とを混合する工程と、この混合液に紫外線を照射しながら攪拌する工程とからなる光触媒の製造方法である。さらには、酸化亜鉛微粒子と硫化ナトリウム水溶液

とを混合する工程と、この混合液に硫化水素をバブリングしながら攪拌する工程と、硫化水素ガスを止め、さらに一定時間攪拌する工程とからなる光触媒の製造方法である。さらには、酸化亜鉛微粒子と硫化ナトリウム水溶液とを混合する工程と、この混合液に紫外線を照射し、且つ硫化水素をバブリングする工程とからなる光触媒の製造方法である。

【0015】この発明の硫化亜鉛光触媒を使用する方法は、犠牲還元剤として硫化ナトリウム水溶液を用いる。

【0016】この発明の光触媒の使用方法のうち、硫化水素を分解し、水素、及びイオウを製造する方法は、本発明光触媒を使用して、硫化ナトリウム水溶液を、この光触媒の犠牲還元剤として用し、好適には、次の各工程よりなる。

(イ) 苛性ソーダ水溶液に硫化水素を溶解する工程。

(ロ) 該溶液に光触媒を加え、紫外線を照射し、水素ガスを回収する工程。

(ハ) (ロ)の工程後の該溶液からイオウを回収する工程。

(ニ) (ハ)の工程後の該溶液を(イ)の工程の苛性ソーダ水溶液として再利用する工程。

【0017】次に、この発明による光触媒の特徴について述べる。この発明に係る光触媒である硫化亜鉛微粒子層は、この層の厚み方向に、硫化亜鉛の亜鉛原子数とイオウ原子数の比、すなわち、成分比が変化しているため、この層厚方向に電界が発生している。このため、光照射によって生じた自由電子と自由ホールは互いに離れる方向に移動する。このため、自由電子と自由ホールの再結合が減少し、また、酸化反応の反応場所と還元反応の反応場所も分離することから、酸化反応生成物と還元反応生成物との再結合も減少する。

【0018】これによって、光照射によって生成した自由電子、自由ホールが、目的とする酸化還元反応に有効に使われるので、本発明の硫化亜鉛微粒子層は高い光触媒活性を有する。

【0019】次に、この発明の光触媒の製造方法の特徴について述べる。原料である酸化亜鉛微粒子と硫化ナトリウム水溶液とを混合し、この混合液を攪拌すると、酸化亜鉛が水と反応して亜鉛酸イオンになり水溶液中に溶出する。この亜鉛酸イオンは硫化ナトリウム水溶液のイオウ・イオンと反応し、硫化亜鉛になる。この硫化亜鉛は原料である酸化亜鉛粒子の表面に析出し、硫化亜鉛微粒子層を形成する。この硫化亜鉛微粒子層が形成されると、水がこの硫化亜鉛微粒子層を浸透し、原料である酸化亜鉛表面に至り、酸化亜鉛と反応し、亜鉛酸イオンが生成する。この亜鉛酸イオンは上記硫化亜鉛微粒子層を拡散して、表面に達し、イオウ・イオンと反応し、硫化亜鉛になり硫化亜鉛微粒子層に析出する。硫化亜鉛微粒子層が成長するにつれ、亜鉛酸イオンが硫化亜鉛微粒子層を拡散し難くなり、化学量論比からずれた組成の硫化

亜鉛が析出する。

【0020】この硫化亜鉛微粒子層の生成速度を大きくするには紫外線照射が有効である。すなわち、酸化亜鉛微粒子と硫化ナトリウム水溶液を混合し、紫外線照射すれば、酸化亜鉛が光溶解をおこすため亜鉛酸イオンが溶出し易くなり、硫化亜鉛微粒子層の成長が早くなる。

【0021】この硫化亜鉛微粒子層の生成速度を大きくするには硫化水素の溶解が有効である。すなわち、酸化亜鉛微粒子と水の混合液に硫化水素を溶解すると、イオウ・イオンを含む弱酸性溶液となり、酸化亜鉛は弱酸性溶液に良く溶けるため、同様に硫化亜鉛微粒子層の成長が早くなる。

【0022】この硫化亜鉛微粒子層の生成速度を大きくするには紫外線照射と硫化水素の溶解を組み合わせても良い。すなわち、酸化亜鉛微粒子と硫化ナトリウム水溶液と硫化水素を混合し、紫外線を照射し、攪拌すれば、さらに、硫化亜鉛微粒子層の成長が早くなる。

【0023】上記したこれらの方法によって、本発明の光触媒である硫化亜鉛微粒子層を製造することができる。

【0024】次に、本発明の光触媒使用方法について説明する。本発明の光触媒である硫化亜鉛微粒子層を使用する場合に、犠牲還元剤として硫化ナトリウム水溶液を用いれば、硫化ナトリウム水溶液中のナトリウムが、硫化亜鉛微粒子層の亜鉛に代わって酸化されるため、硫化亜鉛微粒子層の亜鉛が水溶液中に溶出することを防止でき、硫化亜鉛微粒子層の光触媒特性が劣化しない。

【0025】次に、本発明の光触媒使用方法のうち、硫化水素を光分解し、水素、及びイオウを製造する方法の特徴について説明する。苛性ソーダに硫化水素を溶解すると、犠牲還元剤として有効な硫化ナトリウムと水が生成し、この溶液に本発明の硫化亜鉛微粒子層を加え、紫外線照射すると水素ガスとイオウが生成する。水素ガスと硫黄を回収すれば、溶液は苛性ソーダに戻る。この溶液は硫化水素を溶解するための苛性ソーダに再利用することができる。

【0026】この方法を用いれば、紫外線光源に必要なエネルギー以外には、何も必要とせずに、硫化水素を分解し、水素及びイオウを得ることができる。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、図1、図2、図3に基づき、同一又は対応する部分には同一符号を用いて、本発明による光触媒及びその製造方法並びに光触媒使用方法の好適な実施の形態を説明する。

【0028】本発明の光触媒のうち、化合物半導体が、II-VI族化合物半導体であり、II-VI族化合物半導体が硫化亜鉛である光触媒、すなわち、硫化亜鉛微粒子層状物質の構造を図1に基づいて説明する。図1はこの発明にかかる光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質の構造模式図である。図1(A)は硫化亜鉛微粒子層状

物質の外形構造模式図、図1(B)は、図1(A)で矢印で示した方向の断面の構造模式図である。

【0029】この発明にかかる光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質は、次の(1)及び(2)の特徴を有している。

特徴(1)： 図1(B)に示すように、本発明にかかる光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質は、5nmから10nmの粒径の硫化亜鉛(ZnS)微粒子層から成る外殻1と、空洞2を有し、かつ、この外殻1は穴3を有する。また、この硫化亜鉛微粒子層状物質は、原料物質である酸化亜鉛粒子の外形を反映した外殻を有する。

特徴(2)： 本発明にかかる光触媒である硫化亜鉛微粒子層は、亜鉛(Zn)とイオウ(S)の成分比が、層厚方向に変化した構造を有する。

【0030】次に、本発明にかかる光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質の上記(1)及び(2)の特徴を、図2及び図3に基づいて説明する。

【0031】特徴(1)を図2に基づいて説明する。図2(A)は本発明の光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質を、図1(B)の断面に垂直な方向から図1(A)のY方向に電子線を照射して撮影した透過電子顕微鏡写真(この写真を図8として示す。)の模写図である。図2(A)にみられる黒色部分1及び灰色部分1は、それぞれ、図1(A)の直方体の縁と面に対応する。

【0032】図2(A)にみられる黒色部分1及び灰色部分1は、微少領域EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)を使用して測定した結果、どちらも5nmから10nmの粒径から成る硫化亜鉛微粒子の層であることが確認されている。同一物質で構成された直方体の縁と面で、透過電子線の強度が異なるのは、この直方体の内部に空洞があることを示している。

【0033】すなわち、本発明にかかる光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質は図1(B)の模式図に示したように、5nmから10nmの粒径の硫化亜鉛(ZnS)微粒子層から成る外殻1と空洞2とを有し、かつ、この外殻1は穴3を有していることが判る。

【0034】また、図2(B)はこの硫化亜鉛微粒子層状物質の生成に用いた原料の酸化亜鉛粒子4の走査型電子顕微鏡写真(この写真を図9に示す。)の模写図である。この図から明らかなように、本発明にかかる光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質は、原料として用いた酸化亜鉛粒子の形状を反映した外形を持つ。この例では該直方体の形状について示したが、カプセル状又は球状でも良い。

【0035】なお、この透過電子顕微鏡写真に使用した、本発明にかかる光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質は、本発明光触媒の製造方法の実施の形態に述べる製造方法で作製した硫化亜鉛微粒子層状物質を、0.1モル硫化ナトリウム(Na₂S)水溶液に加え、50時間

の紫外線照射による光分解反応を生じさせた後のものである。

【0036】特徴(2)を、図3に基づいて説明する。図3(A)は、生成途中の本発明の光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質を、図1と同様の条件で撮影した透過電子顕微鏡写真(この写真を図10に示す。)の模写図である。図3(B)はその断面方向の構造模式図である。図3(A)の中心にみられる黒色部分4は、微少領域EDXによる測定の結果、酸化亜鉛であることが確認されており、図3(B)の酸化亜鉛粒子4に対応する。図3(A)の中心にみられる黒色部分4の外側の灰色の帯状部分2は図3(B)の空洞2に対応する。図3

(A)の帯状の灰色の部分2の外側の黒色部分1は硫化亜鉛微粒子層であることが微少領域EDXによる測定で確認されており、図3(B)の外殻1に対応する。図3

(A)の黒色部分1の外側と、空洞2の上と、酸化亜鉛粒子4の上に分布している雲状の物質5は硫化亜鉛の凝集体であることが微少領域EDX分析機による測定により、確認されている。

【0037】図3(A)に見られるように、酸化亜鉛粒子4と硫化亜鉛微粒子層から成る外殻1との間に空洞2がみられることは、以下に述べる生成過程で、硫化亜鉛微粒子層が生成されることを示している。すなわち、硫化ナトリウム(Na_2S)水溶液中で、酸化亜鉛(ZnO)が、酸化亜鉛粒子4の表面から、亜鉛酸イオン(ZnO^{2-})の形で溶出する。この亜鉛酸イオンは、硫化ナトリウム(Na_2S)水溶液のイオウイオン(S^{2-})と反応し、硫化亜鉛(ZnS)になる。この硫化亜鉛は酸化亜鉛粒子4の表面に析出し、硫化亜鉛微粒子層を形成する。この硫化亜鉛微粒子層が形成されると、水がこの硫化亜鉛微粒子層を浸透し、原料である酸化亜鉛4の表面に到り、酸化亜鉛4と反応し、亜鉛酸イオンが生成する。この亜鉛酸イオンは硫化亜鉛微粒子層を拡散して、この硫化亜鉛微粒子層が酸化亜鉛粒子4と対向する面と反対側の面、すなわち、硫化亜鉛微粒子層の表面に到る。この表面で、この亜鉛酸イオンは、イオウ・イオンと反応し、硫化亜鉛になり硫化亜鉛微粒子層に析出し、硫化亜鉛微粒子層が成長していく。

【0038】このような生成過程であるので、酸化亜鉛粒子4の一部が亜鉛酸イオンとして溶出して無くなった分の体積の欠損が生じるため、図3(A)に見られるような空洞2が生じる。

【0039】上記のように、化学反応の一方の成分が拡散によって供給され、かつ、この反応生成物がこの拡散層を形成する場合、拡散層の成長に伴い、一方の成分の供給量がしだいに減少し、化学成分比が変化した層が形成される。すなわち、本発明にかかる光触媒である硫化亜鉛微粒子層は、亜鉛(Zn)とイオウ(S)の成分比が、層厚方向に変化した構造を有する。

【0040】なお、図3(A)にみられる雲状の物質

5、すなわち、硫化亜鉛の凝集体は、次のようにして生ずる。硫化亜鉛微粒子層がかなり成長した段階では、亜鉛酸イオンが硫化亜鉛微粒子層を拡散し難くなるため、硫化亜鉛微粒子層の内側で、溶出した亜鉛酸イオンの圧力が高まり、硫化亜鉛微粒子層を破って噴出する。噴出した亜鉛酸イオンは周辺のイオウイオンと反応し、硫化亜鉛の凝集体である雲状の物質5になる。図1(B)に示した穴3は、このようにしてできたものである。

【0041】次に、本発明光触媒の製造方法の実施の形態について説明する。本発明の光触媒の組成は硫化亜鉛(ZnS)であるが、酸化亜鉛粒子から生成するところに特徴がある。すなわち、 ZnS を生成する場合は亜鉛イオン溶液と硫化水素の化学反応プロセスを用いるのが一般的である。これに対し本発明では、酸化亜鉛粒子から硫化亜鉛を生成する。以下に具体的製造方法を説明する。

【0042】光触媒製造方法の第一の実施の形態：原料である酸化亜鉛(ZnO)と硫化ナトリウム(Na_2S)水溶液を混合し、室温で攪拌する。上記処理後、ニトロセルロース製メンブランフィルター(孔径0.1 μm)で吸引濾過・蒸留水洗浄後、60℃の恒温槽で乾燥する。例えば、酸化亜鉛(純度99.999%、粒径約1 μm)5gの場合、0.1モル硫化ナトリウム($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 純度98%)水溶液100mlを混合し、攪拌15時間以上が最適である。

【0043】つぎに、この方法で、本発明の光触媒である硫化亜鉛微粒子層が生成する過程について説明する。酸化亜鉛粒子(ZnO)と硫化ナトリウム(Na_2S)水溶液を混合し、この混合液を攪拌すると、酸化亜鉛が水と反応し、亜鉛酸イオン(ZnO_2^{2-})の形で溶出し、硫化ナトリウム水溶液のイオウイオン(S^{2-})と反応して硫化亜鉛(ZnS)になり、酸化亜鉛粒子の表面に析出して硫化亜鉛微粒子層を形成する。引き続き、硫化亜鉛微粒子層を浸透してきた水酸化亜鉛が反応して生成する亜鉛酸イオンが、既に生成された硫化亜鉛微粒子層を拡散して硫化亜鉛微粒子層の表面に達し、イオウイオンと反応して硫化亜鉛になり、硫化亜鉛微粒子層に析出する。硫化亜鉛微粒子層が成長するにつれ、亜鉛酸イオンが硫化亜鉛微粒子層を拡散し難くなり、硫化亜鉛の成分比のずれた組成の硫化亜鉛微粒子が析出し、本発明にかかる光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質が生成する。

【0044】光触媒製造方法の第2の実施の形態：溶融石英容器に酸化亜鉛と硫化ナトリウム水溶液を入れ、紫外線照射する。例えば、酸化亜鉛(純度99.999%、粒径約1 μm)50mgの場合、0.1モル硫化ナトリウム水溶液5mlを混合し、500W超高圧水銀灯照射1時間以上が最適である。上記処理後、メンブランフィルターで吸引濾過・蒸留水洗浄し、60℃の恒温槽で乾燥する。

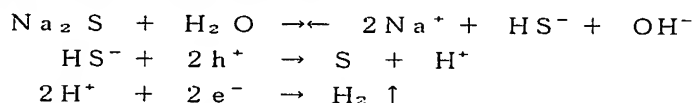
【0045】次に、この方法で、本発明の光触媒である硫化亜鉛微粒子層が生成する過程について説明する。硫化亜鉛微粒子層が生成する過程は、光触媒製造方法の第1の実施の形態の場合と同じであるが、紫外線照射をすれば、酸化亜鉛が光溶解をおこし、亜鉛酸イオンが溶出し易くなり、硫化亜鉛微粒子層の成長が早くなる。

【0046】光触媒製造方法の第3の実施の形態：酸化亜鉛粒子と蒸留水を混合し、硫化水素（ H_2S ）ガスでバブリングしながら攪拌し、一定時間後硫化水素ガスを止め、さらに一定時間攪拌する。例えば、酸化亜鉛（純度99.999%、粒径約 $1\mu m$ ）2gの場合、蒸留水50mlを混合し、硫化水素ガス流量 $50ml/min$ で、約1時間バブリングし、ガスを止めた後、約12時間以上の攪拌が最適である。上記処理後、メンブランフィルターで吸引濾過・蒸留水洗浄し、 $60^\circ C$ の恒温槽で乾燥する。

【0047】次に、この方法で、本発明の光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質が生成する過程について説明する。硫化亜鉛微粒子層が生成する過程は、光触媒製造方法の第1の実施の形態の場合と同じであるが、酸化亜鉛粒子と水の混合液に硫化水素を溶解するとイオウイオンを含む弱酸性溶液となり、酸化亜鉛は弱酸性溶液に良く溶けるため、硫化亜鉛微粒子層の成長が早くなる。

【0048】光触媒製造方法の第4の実施の形態：溶融石英容器に酸化亜鉛と硫化ナトリウム水溶液を入れ、硫化水素ガスでバブリングし、同時に紫外線照射する。例えば、酸化亜鉛が2gの場合、0.1モル硫化ナトリウム水溶液50mlを混合し、硫化水素ガス流量 $50ml/min$ でバブリングし、同時に500W超高圧水銀灯照射1時間以上が最適である。上記処理後、メンブランフィルターで吸引濾過・蒸留水洗浄し、 $60^\circ C$ の恒温槽で乾燥する。

【0049】この方法で、本発明の光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質が生成する過程は、光触媒の製造方法*



ここで、 e^- 、 h^+ は、光照射によって光触媒が発生した自由電子、自由ホールを表す。「 \rightarrow 」は化学平衡反応を表す。

【0054】図4の性能比較を示すグラフから明らかなように、本発明の光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質（ストラティファイドZnSナノ微粒子光触媒）は、従来の光触媒に比べ、遥かに触媒活性が高い。

【0055】このように触媒活性が高い理由は、前述したように、硫化亜鉛微粒子層の硫化亜鉛の成分比が層厚方向に変化しているため、空間電荷が発生し、層厚方向に電界が発生しているためである。この電界により、自由電子と自由ホールが互いに離れる方向に移動するため、自由電子と自由ホールの再結合が減少し、また、酸

*の第1の実施の形態の場合と同じであるが、第2及び第3の光触媒製造方法の実施の形態で説明したように、酸化亜鉛の溶解がさらに早くなり、またイオウイオンの供給も増大することから、硫化亜鉛微粒子層の成長がさらに早くなる。

【0050】次に、本発明の光触媒、すなわち、硫化亜鉛微粒子層状物質光触媒（ストラティファイドZnSナノ微粒子光触媒と命名する。）の光触媒性能について説明する。図4は、本発明の光触媒の性能を示すため、従来の光触媒と、同一装置、同一条件で、硫化ナトリウム水溶液を光分解し、水素ガスの発生量を比較した性能比較結果である。

【0051】性能比較に用いた装置を図5に示す。図5に示すように、この装置は、石英ガラスで製作した光反応部分6と、発生した水素の定量を行う水素定量部分7と、発生した水素ガスの体積分の硫化ナトリウム水溶液8を溜めることによって、水素圧の上昇を防ぐ溶液溜9と、紫外線照射用の500W水銀灯10と、紫外線11を集光するためのレンズLと、紫外線11を反射し、光触媒12に照射するための反射鏡13とで構成されている。光分解反応開始時に系全体を硫化ナトリウム水溶液8で満たし、一定量の光触媒12を光反応部分6の底に沈殿させ、発生ガス回収口14を閉じ、500W水銀灯10を点灯する。水素定量部分7で一定照射時間ごとに水素発生量を測定する。

【0052】比較に用いた従来の光触媒は、ZnS（純度99.999%）、CdS（純度90%）、CdSe（純度99.99%）及び TiO_2 （純度95%）である。本発明の光触媒は、光触媒製造方法の第3の実施の形態で説明した方法で製造した。用いた光触媒の量は各々50mgである。硫化ナトリウム水溶液は0.1モル濃度140mlである。

【0053】この反応は以下の式であらわされる。

化反応の反応場所と還元反応の反応場所も離れることから、酸化反応生成物と還元反応生成物との再結合も減少するため、触媒活性が高くなる。

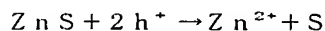
【0056】次に、硫化ナトリウム水溶液を、本発明の光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質（ストラティファイドZnSナノ微粒子光触媒）の犠牲還元剤として用いる、本発明の光触媒使用方法について説明する。

【0057】図6はこの発明の光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質の寿命を示す特性図である。図5に示した装置を用い、0.1モル硫化ナトリウム水溶液に本発明の光触媒を加え、紫外線を照射し、水素ガスの発生が一段落したとき、すなわち、水溶液中のイオウイオンがすべて還元されイオウ（S）になった時に、水素ガス量を

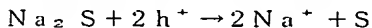
測定した後に水素ガスを排出し、新たに硫化ナトリウム水溶液を追加し、光分解を継続する。図6において、黒丸は新たな硫化ナトリウム水溶液の追加時点を示し、この上の数値は追加した硫化ナトリウム水溶液の量を示している。

【0058】図6から明らかなように、本発明の光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質は、40時間使用しても触媒活性が変化しない。図6には示さないが、50時間以上の使用にも光触媒活性の変化は観測されていない。

【0059】このように寿命が長い理由は、下式に示す硫化亜鉛が自由ホールによって酸化される溶解反応よりも、



下式に示す、硫化ナトリウムが自由ホールによって酸化される酸化反応の方が生じ易いため、



硫化亜鉛に代わって、硫化ナトリウムが酸化され、硫化亜鉛微粒子層状物質が溶出するのを防いでいるためである。

【0060】すなわち、硫化ナトリウム (Na_2S) 水溶液を、硫化亜鉛微粒子層状物質から成る光触媒の犠牲還元剤として用いれば、光触媒の寿命が長くなる。

【0061】また、硫化亜鉛 (ZnS) は、よく知られているように毒性はない。従って、本発明の光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質 (ストラティファイド ZnS ナノ微粒子光触媒) は毒性がない。

【0062】また本発明の光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質は、前述したように貴金属を使用しないので、廉価である。

【0063】次に、本発明の光触媒使用方法の実施の形態にかかる、本発明の光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質を用いて、硫化水素を分解し、水素及びイオウを製造する方法について説明する。

【0064】この方法は下記の工程よりなる。

(イ) 苛性ソーダ水溶液に硫化水素を溶解する工程。

(ロ) (イ) の工程後の溶液に光触媒を加え、紫外線を照射し、水素ガスを回収する工程。

(ハ) (ロ) の工程後の該溶液からイオウを回収する工程。

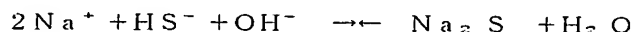
(ニ) (ハ) の工程後の該溶液を (イ) の工程の苛性ソーダ水溶液として再利用する工程。

【0065】上記工程の構成を模式的に表した図7を用いてこの方法を説明する。図7において、15は苛性ソーダ水溶液16を保持し、硫化水素ガスをバブリング等により溶かし込むためのアルカリ溶解槽であり、(イ) の工程を行う部分である。17は (イ) の工程によって硫化水素を溶解させた苛性ソーダ水溶液16を保持し、光触媒12を保持し、この光触媒12に外から紫外線11を照射できるように透明な底面を有し、かつ、発生する水素ガスを回収するようにした光触媒反応槽であり、

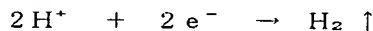
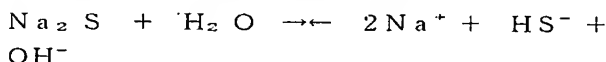
(ロ) の工程を行う部分である。18は (ロ) の工程によって光触媒反応槽17で光分解反応の完了した溶液16からイオウ (S) を回収する硫黄回収槽であり、

(ハ) の工程を行う部分である。10はこの光触媒12を光触媒反応槽17の外から紫外線照射するように配置した光源であり、11は紫外線である。

【0066】次に、図7の構成における動作について説明する。(イ) の工程。アルカリ溶解槽15において、硫化水素を溶け込ませると、苛性ソーダ水溶液16は次式に示す反応により硫化ナトリウム水溶液16になる。



【0067】(ロ) の工程。この硫化ナトリウム水溶液16を光触媒反応槽17に移し、光源10からの紫外線11により光触媒12を光照射すると、自由電子、自由ホールが生成し、次式に示す反応により硫化ナトリウム水溶液16を酸化還元し、水素ガスとイオウを生成する。水素ガスは、発生と同時に回収する。



【0068】(ハ) 及び (ニ) の工程。この硫化ナトリウム水溶液16は、酸化還元反応が終了すると、すなわち、全てのイオウイオンがイオウに還元されると、上式から明らかな通り、イオウを含む苛性ソーダ水溶液16となる。この苛性ソーダ水溶液16をイオウ回収槽18に移し、イオウを回収し、イオウの無くなったこの苛性ソーダ水溶液16をアルカリ溶解槽15に戻し、再び (イ) の工程の苛性ソーダ水溶液16として用いる。

【0069】したがって、本発明の光触媒使用方法の実施の形態にかかる、本発明の光触媒である硫化亜鉛微粒子層状物質を用いて、硫化水素を分解し、水素及びイオウを製造する方法を用いれば、上記で述べたように、環境有害物質である硫化水素を紫外線光源に必要なエネルギー以外なにも必要とせずに、また有害物質をなにも発生させずに分解し、有用物質である水素とイオウを製造することができる。

【0070】

【発明の効果】以上の説明から理解されるように、本発明の光触媒は、光触媒としての触媒活性が高く、毒性がなく、廉価で寿命が長い。そして、本発明の、硫化水素を分解し水素とイオウを製造する方法を用いれば、環境問題の解決に寄与し、かつ、有用物質を安く生産できる等々の実用的効果も奏し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明光触媒の構造を示す構造模式図である。

【図2】(A) は本発明の光触媒構造の電子顕微鏡写真の模写図、(B) は原料である酸化亜鉛粒子の電子顕微

鏡写真の模写図である。

【図3】(A)は本発明による光触媒の生成課程を示す電子顕微鏡写真の模写図、(B)はその構造模式図である。

【図4】本発明の光触媒と従来の光触媒の性能比較図である。

【図5】図4の性能比較に用いた装置の構成図である。

【図6】本発明光触媒の寿命を示す特性図である。

【図7】本発明の実施の形態による、硫化水素を分解し水素及びイオウを製造する方法の工程図である。

【図8】図2(A)に示す模写図に対応する本発明の光触媒の電子顕微鏡写真である。

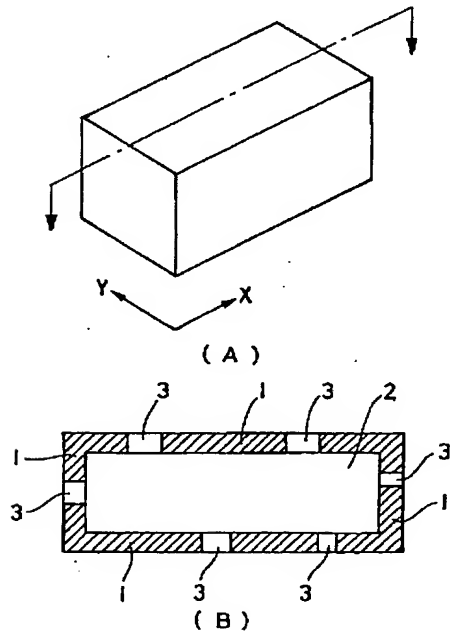
【図9】図2(B)に示す模写図に対応する本発明の光触媒の原料である酸化亜鉛粒子の電子顕微鏡写真である。

【図10】図3(A)に示す模写図に対応する光触媒の生成途中を示す電子顕微鏡写真である。

【図11】従来技術による原油の脱硫工程図である。

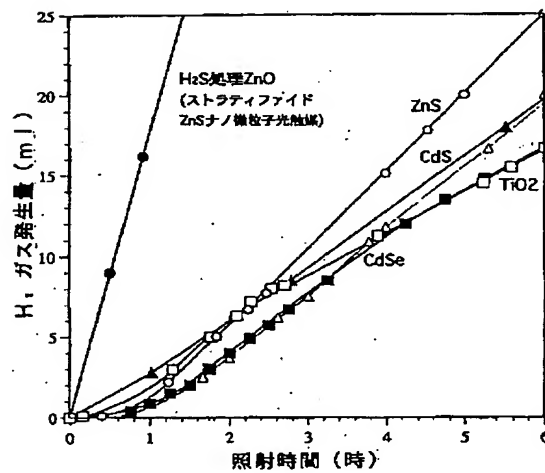
【符号の説明】

【図1】

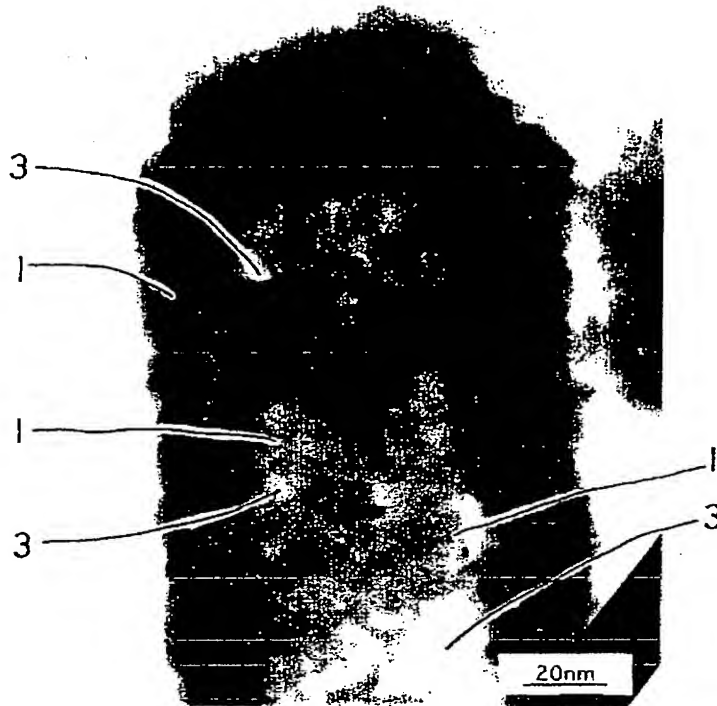


- 1 硫化亜鉛微粒子層から成る外殻
- 2 空洞
- 3 穴
- 4 酸化亜鉛粒子
- 5 雲状物質
- 6 光反応部分
- 7 水素定量部分
- 8 硫化ナトリウム水溶液
- 9 溶液溜
- 10 500W水銀灯
- 11 紫外線
- 12 光触媒
- 13 反射鏡
- 14 発生ガス回収口
- 15 アルカリ溶解槽
- 16 苛性ソーダ水溶液、又は硫化ナトリウム水溶液、又はイオウを含む苛性ソーダ水溶液
- 17 光触媒反応槽
- 18 硫黄回収槽

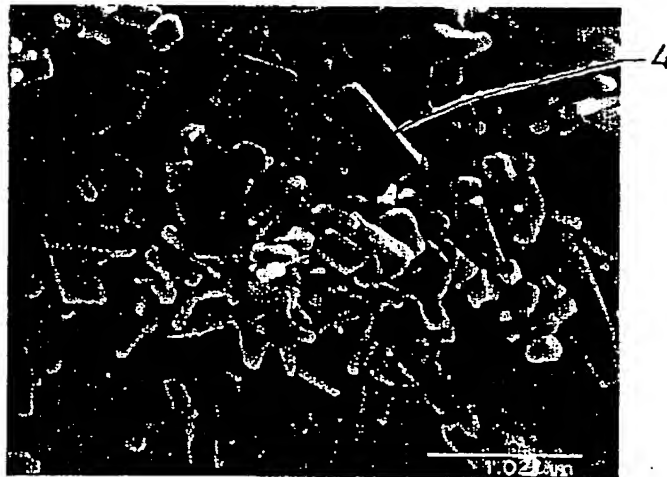
【図4】



【图2】

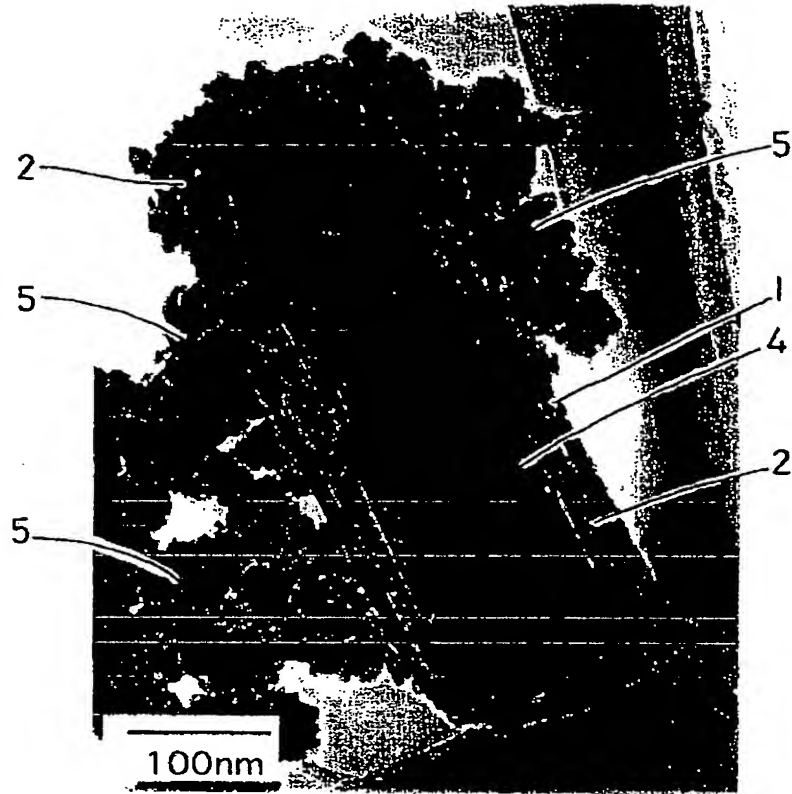


(A)

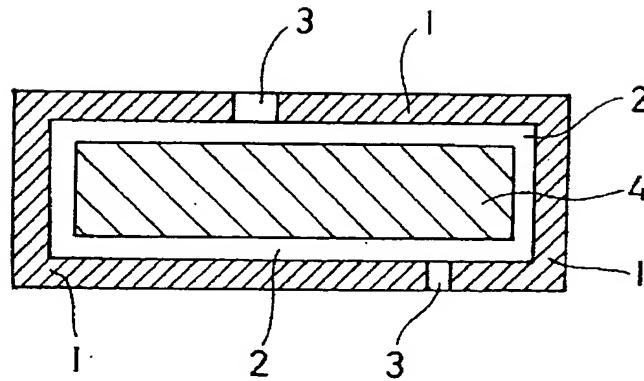


(B)

【图3】

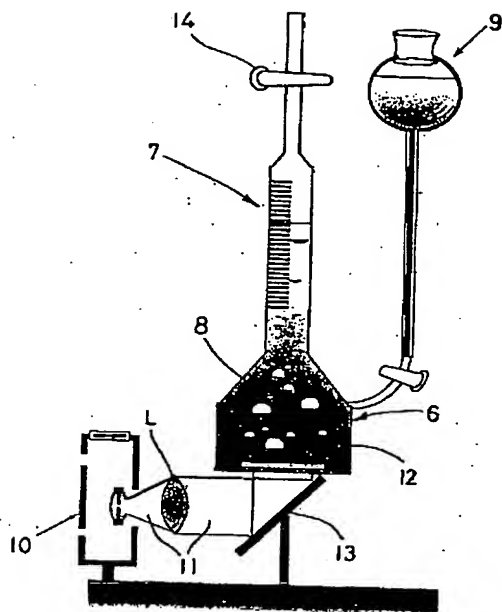


(A)

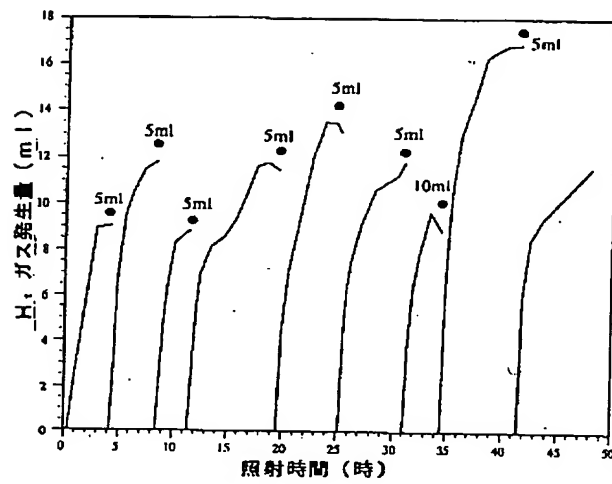


(B)

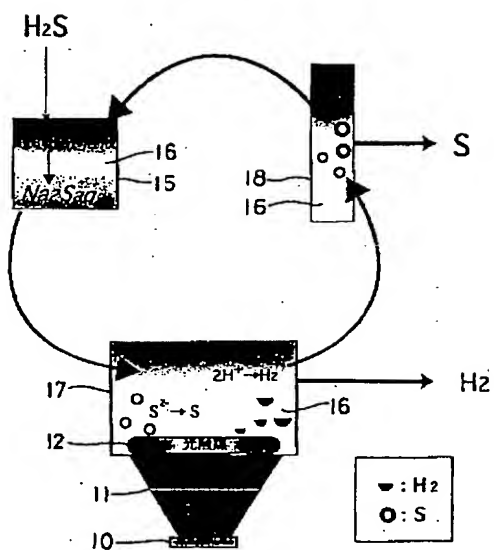
【図5】



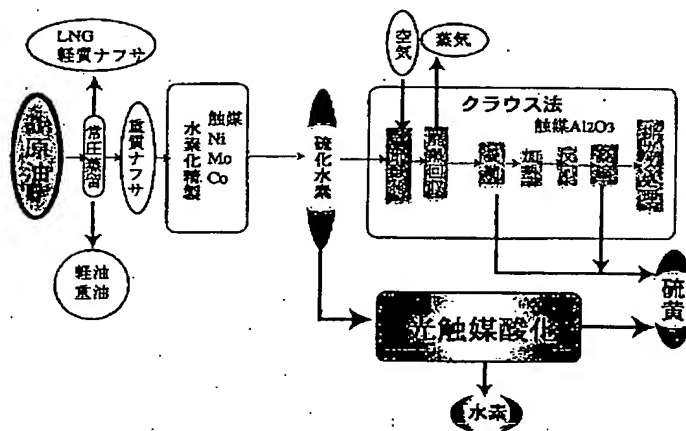
【図6】



【図7】



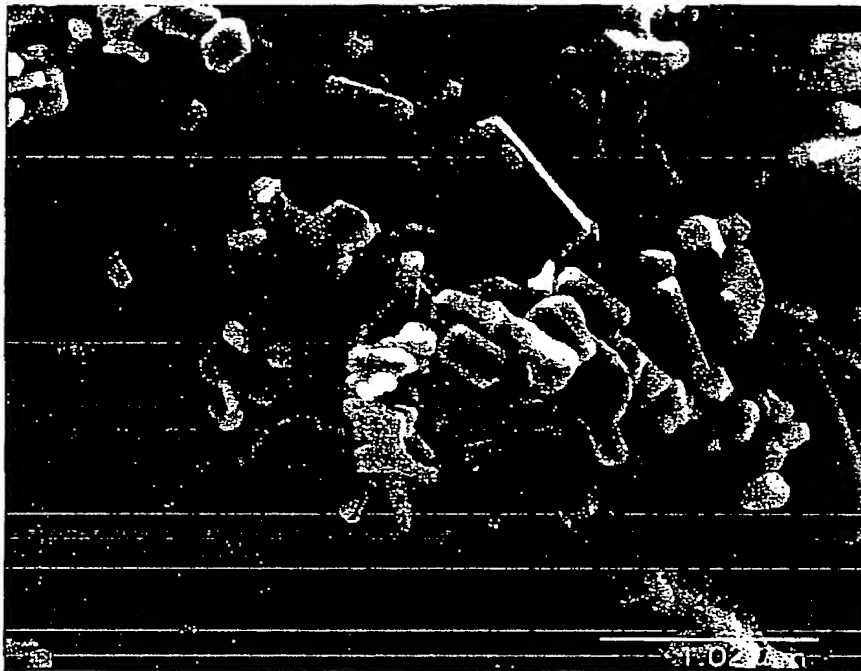
【図11】



【図8】



【図9】



BEST AVAILABLE COPY

【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷
C 0 2 F 1/32

識別記号

F I
B 0 1 D 53/36

ターマート* (参考)
Z A B J

(72) 発明者 柳澤 恒徳
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉01 東北大学内

(72) 発明者 荒井 健男
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉01 東北大学内

(72) 発明者 咲間 修平
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉01 東北大学内

(72) 発明者 粕谷 厚生
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉01 東北大学内

BEST AVAILABLE COPY

Fターム(参考) 4D037 AA15 AB13 BA18 BB09
4D048 AA22 AB01 AB03 BA16X
BA46X BB12 BB16 BB17
EA01
4G069 AA02 AA03 AA08 AA09 AA11
BA48A BA48C BB09A BB09B
BB09C BC35A BC35B BC35C
BD08A BD08B BD08C BD09A
BD10A CA02 CA03 CA07
CA10 CA17 CB81 DA05 EA01X
EA01Y EA02X EA02Y EB10
EB18X EB18Y EC29 FB50